

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-284080

(43)Date of publication of application : 23.10.1998

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01B 31/02

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 10-021952

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 03.02.1998

(72)Inventor : SATO HIDEJI
YAMAGUCHI SHOJI
NISHIOKA KEIKO

(30)Priority

Priority number : 09 21443 Priority date : 04.02.1997 Priority country : JP

(54) LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide high efficiency in a first cycle and keep high capacity in quick charge/discharge by converging the surface of a graphitized carbonaceous material with a carbonizable organic material, baking, and crushing to form an amorphous carbon-converging graphitized carbonaceous material, and treating the carbonaceous material with an acidic or alkaline solution, and using the treated carbonaceous material in a negative electrode.

SOLUTION: A graphitized carbonaceous material is covered with a carbonizable organic material, they are baked to carbonize the carbonizable organic material, then the baked material is crushed to particles having a mean particle size of 5-50 μm (preferably 20-25 μm). The particle obtained are dispersed in an acidic solution or an alkaline solution, stirred, shaken at a temperature of 20-150° C during 0.5 hr.-1 week or treated by superimposing ultrasonic waves, washed with pure water to wash out the acidic solution or the alkaline solution attached to the particles, and dried at temperature of 350° C or lower. Property capable of absorbing/releasing lithium ions is developed, lithium undoing potential of 0.5 V or lower to Li/Li^+ is provided, and capacity exceeding the theoretical capacity of graphite is realized.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 17.03.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-284080

(43) 公開日 平成10年(1998)10月23日

(51) Int.Cl.⁹
H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/02
H 0 1 M 4/02
10/40

識別記号

1 0 1

F I

H 0 1 M 4/58
C 0 1 B 31/02
H 0 1 M 4/02
10/40

1 0 1 B
D
Z

審査請求 未請求 請求項の数9 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平10-21952
(22) 出願日 平成10年(1998)2月3日
(31) 優先権主張番号 特願平9-21443
(32) 優先日 平9(1997)2月4日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000005968
三菱化学株式会社
東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 発明者 佐藤 秀治
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 山口 祥司
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(72) 発明者 西岡 圭子
茨城県稲敷郡阿見町中央八丁目3番1号
三菱化学株式会社筑波研究所内
(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン二次電池

(57) 【要約】

【課題】 高容量で、高い初回効率を示すとともに、高速充放電時においても、高い容量を保つことができるリチウムイオン二次電池を提供する。

【解決手段】 黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎して得られる非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物を、酸性又はアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたリチウムイオン二次電池。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎して得られる非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物を、酸性又はアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池。

【請求項2】 酸性溶液が、フッ酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸、硫酸、硝酸、酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、蔞酸から選ばれる少なくとも1つの酸性溶液であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項3】 アルカリ性溶液が、アルカリ金属水酸化物、アンモニア、テトラアルキルアンモニウム、尿素、ピリジン、キノリン、キノキサリン、ピペリジンから選ばれる少なくとも1つの化合物を含有する溶液であることを特徴とする請求項1記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項4】 黒鉛性炭素質物が、BET法で測定された比表面積の値を y (m^2/g)、粉体の粒径 (μm) の値を x とした場合、

$$4 \leq x \leq 40, 0.1 \leq y \leq 25, \text{且つ } y \leq a x^b,$$

(但し $a=52$ 、 $b=-0.6$)で表される領域内にある黒鉛粉体であることを特徴とする請求項1～請求項3のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項5】 黒鉛性炭素質物が、更に、波長 5145Å のアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を I_A 、 $1350\sim 1370\text{cm}^{-1}$ の範囲に存在するピークの強度を I_B としたとき、その比である R 値 ($=I_B/I_A$) が、 0.001 以上 0.2 以下であり、かつ、 $1570\sim 1620\text{cm}^{-1}$ に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値の大きさが、 $14\sim 22\text{cm}^{-1}$ である黒鉛粉体であることを特徴とする請求項4記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項6】 炭素化可能な有機物が、コールタールピッチ、石炭系重質油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、天然高分子、ポリフェニレンサルファイド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物であることを特徴とする請求項1～請求項5のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項7】 焼成温度が、 $450\sim 2000^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～請求項6のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項8】 酸性又はアルカリ性溶液による処理温度が $20\sim 150^\circ\text{C}$ であることを特徴とする請求項1～請求項7のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【請求項9】 酸性又はアルカリ性溶液で処理した後、洗滌及び $60\sim 350^\circ\text{C}$ で乾燥を行うことを特徴とする請求項1～請求項8のいずれかに記載のリチウムイオン二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、高容量で、急速充放電特性、充放電電位平坦性及びサイクル特性にも優れたリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、電子機器の小型化に伴い高容量の二次電池の高容量化が望まれている。そのためニッケル・カドミウム、ニッケル・水素電池に比べ、よりエネルギー密度の高いリチウムイオン二次電池が注目されている。その負極材料としては、最初にリチウム金属を用いることが試みられたが、充放電を繰り返すうちにデンドライト状のリチウムが析出してセパレータを貫通して、正極にまで達し、短絡して発火事故を起こす可能性があることが判明した。そのため、現在では、充放電過程における非水溶媒の出入りを層間で行ない、リチウム金属の析出を防止できる炭素材料を負極材料として使用することが注目されている。

【0003】 この炭素材料としては、特開昭57-208079に、黒鉛材料を使用することが提案されている。特に、結晶性のよい黒鉛をリチウム二次電池用の炭素負極材料として用いると、黒鉛のリチウム吸蔵の理論容量である 372mAh/g に近い容量が得られ、材料として好ましいことは知られていた。しかし、黒鉛材料は、電解液に対し活性であるため、初回の充放電時に、皮膜形成や副反応による数十 mAh/g 以上の不可逆容量を示すのが一般的であった。

【0004】 一方、黒鉛の理論容量より大きな低温焼成アモルファス炭素の容量は、カットオフ電位の設定によっては 500mAh/g 程度と大きくすることも可能だが、この場合、リチウムイオン脱ドープ時の時の電位が黒鉛のそれに比べて著しく高く、しかも充電時と放電時の電位特性に大きなヒステリシスを有しているため、正極との電位差がとりにくく、結果として大容量、大電力の電池が得られないという問題があった。また、初回充放電時に大きな容量損失を招くことも問題であった。更に、急速充電時に著しい容量の低下を引き起こすことも判明した。

【0005】 また、特開平5-299074には炭素材料に無機酸、または加温した水酸化ナトリウムで化学的前処理を施した後、 800°C 以上の温度で真空加熱処理を施す事で充放電サイクル効率を向上させることが可能である事が開示されている。また、特開平6-20690には薬液酸化、電解酸化、または気相酸化により表面を酸化しつつ非晶質化した炭素質材料を作り、負極容量の増加を計る方法が開示されている。また、特開平6-

3

44959には炭素質材料に酸を添加し、加熱して黒鉛の理論容量に近い容量(370mAh/g)を得る方法が開示されている。しかしながら、黒鉛はリチウムイオンの黒鉛結晶中へのインターカレーションを充放電の原理として使用するため、常温、常圧下では最大リチウム導入化合物の LiC_6 から算出される372mAh/g以上の容量が得られないという問題がある。従って、何れの方法によっても黒鉛の理論容量である372mAh/gを超える容量は得られていない。しかも、電解液との黒鉛材料の濡れ性の低さは、充放電初期のリチウム脱ドーブ容量が、本来黒鉛材料が発現できるはずの350mAh/g以上の容量よりも低くなるという問題を持っていた。

【0006】また、特開平7-022037などには、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆、焼成した炭素質物が開示されている。この材料は、充放電時の電位が、黒鉛のそれと同様リチウム金属の酸化還元電位に近く、しかも黒鉛性炭素質物より高容量を得られるという利点があるが、やはり黒鉛の理論容量である372mAh/gを超える容量は得られていない。

【0007】また、今後これまで正極活物質として広く用いられてきた $LiCoO_2$ に代わり、 $LiNiO_2$ が容量、価格更に原料物質の埋蔵量の面でリチウム二次電池用正極材として新たに期待されてきているが、この物質は $LiCoO_2$ よりも Li/Li^+ に対する電位が低く、負極との電位差が取りにくくなる。そこで $LiNiO_2$ の利点を生かすためには、 Li/Li^+ に対しより0Vに近い電位で高容量を発現できる負極材料が必要と考えられている。さらに、リチウム二次電池の用途によっては、例えば、電気自動車積載用などの用途として急速の再充電を必要とされる場合も十分に考えられ、これには耐レート特性に優れた電極材料を用いる必要が生じてきた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、黒鉛系材料をリチウム二次電池用の負極材料として用いる場合、黒鉛の理論容量を超えるような容量発現が可能で、且つアモルファス炭素を用いた場合に比較して、リチウムドーブ、脱ドーブ時の電位の変化が、黒鉛のように Li/Li^+ の電位に近く、充放電による電位ヒステリシスを持たず、正極電位との差を取りやすく、初回の充放電サイクルから高い効率を発現でき、大きな充放電容量、小さな不可逆容量、大きい充放電電流密度に対する耐レート特性及びサイクル特性に優れている高性能なリチウムイオン二次電池を提供することである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題解決のため鋭意検討した結果、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎した後、酸性又はアルカリ性溶液で処理することにより、黒鉛の理

4

論容量を超えるような容量発現が可能で、且つアモルファス炭素を用いた場合に比較して、リチウムドーブ、脱ドーブ時の電位の変化が、黒鉛のように Li/Li^+ の電位に近く、充放電による電位ヒステリシスを持たず、正極電位との差を取りやすく、初回の充放電サイクルから高い効率を発現できる様な負極材料を作成できることを発見し、本発明を完成するに至った。即ち、本発明は、黒鉛性炭素質物の表面を炭素化可能な有機物で被覆し、焼成し、粉碎した後、酸性又はアルカリ性溶液で処理した炭素質物を負極として用いたことを特徴とするリチウムイオン二次電池に関するものである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、発明の詳細を述べる。

「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」本発明で「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」とは、黒鉛性炭素質物を炭素化可能な有機物で被覆し、その被覆体を焼成することで炭素化し、粉碎したものであり、リチウムイオンを吸蔵、放出可能な性質を有する。具体的には、X線回折から求められる炭素の結晶の層間距離である d_{002} の値が、3.35Å以上3.39Å以下の値を持ち、ラマンスペクトル分析において、上記R値が被覆前の黒鉛性炭素質物のR値以上であり、より好ましくは0.15以上1.0以下、更に好ましくは0.2以上0.5以下である炭素質物の粒子を対象とする。「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」は上記数値的範囲にある限り、特に限定されるものではないが、上記材料を簡便に得るためには、例えば次のような材料を用いることができる。

【0011】「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」作成のための黒鉛性炭素質物

30 本発明に使用する黒鉛性炭素質物の形状としては、球状、板状、繊維状等各種形状のものが使用可能であるが、好ましいものとして、平均粒径が「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の粉碎粒径よりも小さいものが好ましい。特に好ましくは、黒鉛材料の平均粒径または平均長径が、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」の平均粒径の20~99%の範囲である。黒鉛性炭素質物の好適な具体例としては、アセチレンブラック、ケッチェンブラック等の導電性カーボンブラックの黒鉛化品、人造黒鉛、天然黒鉛等の黒鉛粉末及びその精製品、気相成長炭素繊維等の炭素繊維が挙げられる。このような黒鉛性炭素質物ならどれでもよいが、下記の特定の粒径と比表面積の関係やラマンR値、半値幅を有する黒鉛粉体がより好ましい。

【0012】1) BET法で測定された比表面積の値を y (m^2/g)、粉体の粒径(μm)の値を x とした場合、 $4 \leq x \leq 40$ 、 $0.1 \leq y \leq 25$ 、且つ $y \leq a x^b$ 、(但し $a=52$ 、 $b=-0.6$)で表される領域内にある黒鉛粉体

2) 更に、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、1570~1

620 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度をI A、1350~1370 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度をI Bとしたとき、その比であるR値(=I B/I A)が、0.001以上0.2以下である黒鉛粉体。

3) 更に、1570~1620 cm⁻¹に存在するピークの半値幅である Δv 値の大きさが、14~22 cm⁻¹である黒鉛粉体。

【0013】「黒鉛粉体」黒鉛粉体の種類としては、それらの黒鉛の性状が分かっている場合は、高結晶性の天然黒鉛、高結晶性の人造黒鉛、又は天然黒鉛や人造黒鉛の再熱処理品、膨張黒鉛の再熱処理品、或いはこれらの黒鉛の高純度精製品が好ましい。黒鉛材料粉体の種類としては、(1) 高結晶性の天然黒鉛や人造黒鉛、(2) 天然黒鉛、人造黒鉛、或いは膨張黒鉛の2000℃以上での再熱処理品、更に、上記具体例(1)、(2)と同等の性能を持つ黒鉛を黒鉛化可能な有機物原料から黒鉛化を行うことで得る場合は、(3) コールタールピッチ、石炭系重質油、常圧残油、石油系重質油、芳香族炭化水素、窒素含有環状化合物、硫黄含有環状化合物、ポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコール、ポリアクリロニトリル、ポリビニルブチラール、天然高分子、ポリフェニレンサイルフィド、ポリフェニレンオキシド、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアルデヒド樹脂、イミド樹脂から選ばれる1種以上の有機物を2500℃以上3200℃以下の焼成温度で黒鉛化したもの、(4) 上記(3)の黒鉛化可能な有機物をリチウム、ベリリウム、ホウ素、マグネシウム、アルミニウム、珪素、カリウム、カルシウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、銅、亜鉛、ニッケル、白金、パラジウム、コバルト、ルテニウム、錫、鉛、鉄、ゲルマニウム、ジルコニウム、モリブデン、銀、バリウム、タンタル、タングステン、レニウム、から選ばれる少なくとも一種以上の粉体、或いは薄膜などの触媒存在下で、400℃以上2500℃以下、より好ましくは1000℃以上2000℃以下で焼成することで黒鉛化したものが選択可能である。加えて、(5) 黒鉛粉体の粒径測定、及びラマン分光分析を行い、その数値が高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待できるような、ある一定の範囲内の数値をとる黒鉛材料でなくても、それらの材料を改めて2000℃以上3200℃以下の温度で再焼成処理することで、焼成後の材料の持つ粒径とラマン分光から得られる数値を一定範囲に収めることができれば、そのような材料も選択可能である。(6) 更にまた黒鉛粉体のBET法による測定から得られる比表面積、及びラマン分光分析を行い、その数値が高い負極容量や高速の充放電に対する耐レート特性を期待できるような、ある一定の範囲内の数値をとる黒鉛材料でなくても、それらの材料を改めて2000℃以上3200℃以下の温度で再焼成処理することで、焼成後の材料の持つ粒径、比表面積とラマン分光から得られる数値を一定範囲に収めることができ

れば、そのような材料も選択可能である。

【0014】「黒鉛材料の測定方法」まず、黒鉛粉体の粒径を測定する。粒子の大きさの測定には、レーザー回折法、電気抵抗法、CCD高感度カメラの写真イメージの処理による粒径直接評価法などが利用できるが、該黒鉛粉体の粒子の大きさとしては、その平均粒径が4 μm~40 μmであるものを選別する。比表面積の測定には気体分子吸着によるBET法、有機分子吸着法、有機溶媒吸着法が利用できるが、上記粒径範囲の黒鉛粉体のBET法を用いた場合の比表面積が、0.1~25 m²/gにあるものを更に選ぶ。更にこの中から(比表面積) ≤52 (粒径)^{-0.6}の範囲を満たすものがリチウムイオン2次電池の負極材として好ましい性質を有する。その中でもその平均粒径が4 μm~30 μmで、その比表面積が0.1~20 m²/gにあるもので(比表面積) ≤42 (粒径)^{-0.6}の範囲を満たすものは更に好ましい。

【0015】上記平均粒径と比表面積の関係を満たす黒鉛材料において、波長5145 Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析を行い、1570~1620 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度をI A、1350~1370 cm⁻¹の範囲に存在するピークの強度をI Bとしたとき、その比であるR値(=I B/I A)が、0.001を超え0.2以下であり、且つ、1570~1620 cm⁻¹に存在するピークの半値幅である Δv 値の大きさが、14以上22 cm⁻¹以下であるものをリチウム二次電池用の負極黒鉛材料として用いることが好ましい。R値が0.001以上0.15以下の物はより好ましく、0.001以上0.07以下の物は更に好ましい。本発明における黒鉛材料では、これ以外の物性値は必ずしも必要ではないが、あえてその他の黒鉛材料の性状を規定する他の物性値を併記するとすれば、X線回折による(002)面の面間隔d002が3.38 Å以下が好ましく、3.36 Å以下であることがより好ましい。また、c軸方向の結晶子の大きさ(Lc)は1000 Å以下であることが好ましい。

【0016】「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」作成のための有機物

本発明に用いる有機物としては、液相で炭素化が進行する有機物として、軟ピッチから硬ピッチまでのコールタールピッチや乾留液化油などの石炭系重質油や、常圧残油、減圧残油等の直流系重質油、原油、ナフサなどの熱分解時に副生するエチレンタール等分解系重質油等の石油系重質油が挙げられる。さらにアセナフチレン、デカシクレン、アントラセンなどの芳香族炭化水素、フェナジンやアクリジンなどの窒素含有環状化合物、チオフェンなどの硫黄含有環状化合物、30 MPa以上の加圧が必要となるアダマンタンなどの脂環、ビフェニルやテルフェニルなどのポリフェニレン、ポリ塩化ビニル、ポリビニルアルコールなどの高分子があげられる。

【0017】固相で炭素化が進行する有機物としては、

セルロースや糖類などの天然高分子、ポリフェニレンサ
イルファイド、ポリフェニレンオキッド等の熱可塑性樹
脂、フルフリルアルコール樹脂、フェノールホルムアル
デヒド樹脂、イミド樹脂等の熱硬化性樹脂などが挙げ
られる。以上の有機物及び黒鉛性炭素質物を混合し、4
00~2800℃、より好ましくは700~1500℃
で焼成し、粉碎を行うことにより、「非晶質炭素被覆黒
鉛系炭素質物」が得られる。「非晶質炭素被覆黒鉛系炭
素質物」は粉碎により好ましくは、4~100μm、更
に好ましくは5~50μmの平均粒径をもつ粒子として
使用する。

【0018】焼成、粉碎等の工程を経て最終調整された
「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」中で、黒鉛性炭素質
物は99~50重量%で、有機物の焼成物組成が1~5
0重量%であることが好ましく、黒鉛性炭素質物は99
~75重量%で、有機物の焼成物組成が1~25重量%
であることがより好ましく、更に好ましくは黒鉛性炭素
素質物が90~99重量%で、有機物の焼成物組成が1~
10重量%である。該粒子の性質としては、X線回折に
よる(002)面の面間隔d₀₀₂が3.36Å以上、
3.39Å以下のピークを有し、波長5145Åのアル
ゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析に
於いて、 $R = I_B / I_A$ (ラマンスペクトルにおいて、
1580~1620cm⁻¹の範囲にピークPAを有し、
1350~1370cm⁻¹の範囲にピークPBを有し、
PAの強度をI_A、PBの強度をI_Bとする)の値が
0.15以上、1.0以下、BET法を用いて測定した
比表面積が13m²/g以下0.1m²/g以上、より
好ましくは10m²/g以下、最も好ましくは、4m²
/g以下である様な粒子が好ましい。

【0019】有機物の焼成物組成が上記範囲以上では、
低電位化、急速充放電特性の改善が少なく、また、更に
性能を改善するため、この後の工程として実施すること
が好ましい酸またはアルカリによる処理の効果があまり
顕著でない場合がある。尚、上記範囲は原料仕込み比で
はなく、最終的な調整段階での含有量である。そのた
め、仕込み時には、最終段階での組成比を考慮して原料
の配合量を決定する必要がある。こうして調整した「非
晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を負極として用いたリチ
ウムイオン2次電池は被覆しない黒鉛負極使用時に比
べ、高い電池容量、優れたレート特性とサイクル特性を
示す。

【0020】「酸性溶液」本発明で使用する「非晶質炭
素被覆黒鉛系炭素質物」を処理するための「酸性溶液」
は、特許発明の主旨を超えない限り何れのものでも構わ
ないが、フッ酸、塩酸、臭素酸、ヨウ素酸をはじめとす
る含ハロゲン酸、硫酸、硝酸、或いは酢酸、トリクロロ
酢酸、トリフルオロ酢酸、蔞酸等の有機酸、又はこれら
の酸の混酸あるいはこれらの酸の溶液などが好ましい。
また、これらの溶液を水の沸点以下の温度で加温した溶

液等も好ましい。最も好ましいのは塩酸である。これら
の酸の好ましい濃度範囲は5規定以上である。

【0021】「アルカリ性溶液」本発明で使用する「非
晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を処理するための「アル
カリ性溶液」も、特許発明の主旨を超えない限り何れの
ものでも構わないが、水酸化ナトリウム、水酸化カリウ
ム等のアルカリ金属の水酸化物、アンモニア、テトラア
ルキルアンモニウム、尿素等の溶液、あるいはピリジ
ン、キノリン、キノキサリン、ピペリジン等の有機アミ
ンの溶液等が挙げられる。また、これらの溶液を水の沸
点以下の温度で加温した溶液等がより好ましい。最も好
ましいのはアルカリ金属水酸化物の水溶液である。これ
らのアルカリ性溶液の好ましい濃度範囲は例えば、アル
カリ金属水酸化物の場合に5規定以上である。

【0022】次に本発明の負極の製造方法について説明
する。本発明の負極の製造方法は上記方法によって得た
「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」、及び処理溶液とし
ての「酸性溶液」または「アルカリ性溶液」を使用する
限り、限定無く、従来公知の方法が採用可能である。例
えば、有機材料と黒鉛材料を加熱手段がある混合機で最
終組成が上記範囲内となる仕込み比で混合し、脱気・脱
揮処理を行い、400~2000℃、0.1~12時
間、好ましくは700~1500℃で、0.5~5時間
焼成を行い。この焼成物を好ましくは1~100μ
m、更に好ましくは平均粒径5~50μmの範囲に粉
砕して、「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を得る。こ
れを「酸性溶液」又は「アルカリ性溶液」に分散させ
て、好ましくは0.5時間以上1週間以下の間、20~
150℃の温度で攪拌、振とう、又は超音波を重畳して
処理した後に、超純水や蒸留水などで粉体に付着した
「酸性溶液」又は「アルカリ性溶液」を流去する。その
後、好ましくは、80℃以上350℃以下、より好まし
くは80℃以上150℃以下の温度で粉体を乾燥させる
が、この際、材料炭素の構造そのものに変化を及ぼすよ
うな高温までには加熱する必要はない。

【0023】即ち、本発明のリチウムイオン二次電池用
負極材料は、改質前の状態で既に表面に非晶質炭素相を
具備しているもので、「酸性溶液」又は「アルカリ性溶
液」で処理して改質した後は、単に水洗、及び80~1
50℃までの温度で乾燥するのみで、高温で加熱処理す
る必要がない。こうして調整した酸又はアルカリ処理
「非晶質炭素被覆黒鉛系炭素質物」を負極として用いた
リチウムイオン2次電池は処理をしない「非晶質炭素被
覆黒鉛系炭素質物」負極使用時に比べ、更に高い電池容
量、更に優れたレート特性とサイクル特性を示す。

【0024】次に本発明の負極の製造方法について説明
する。本発明の電極の製造方法は上記の選別された後の
黒鉛質粉体を負極として使用する限り、限定無く、従来
公知の方法が採用可能である。例えば、負極材としての
該黒鉛粉体や、正極材に結着剤、溶媒等を加えて、スラ

リー状とし、銅箔等の金属製の集電体の基板にスラリーを塗布・乾燥することで電極とする。また、該電極材料をそのままロール成形、圧縮成形等の方法で電極の形状に成形することもできる。

【0025】上記の目的で利用できる結着剤としては、溶媒に対して安定な、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、芳香族ポリアミド、セルロース等の樹脂系高分子、スチレン・ブタジエンゴム、イソプレンゴム、ブタジエンゴム、エチレン・プロピレン等のゴム状高分子、スチレン・ブタジエン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物、スチレン・エチレン・ブタジエン・スチレン共重合体、スチレン・イソプレン・スチレンブロック共重合体、その水素添加物等の熱可塑性エラストマー状高分子、シンジオタクチック1, 2-ポリブタジエン、エチレン・酢酸ビニル共重合体、プロピレン・ α -オレフィン（炭素数2~12）共重合体等の軟質樹脂状高分子、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレン、ポリテトラフルオロエチレン・エチレン共重合体等のフッ素系高分子、アルカリ金属イオン、特にリチウムイオンのイオン伝導性を有する高分子組成物が挙げられる。

【0026】上記のイオン伝導性を有する高分子としては、ポリエチレンオキシド、ポリプロピレンオキシド等のポリエーテル系高分子化合物、ポリエーテル化合物の架橋体高分子、ポリエピクロロヒドリン、ポリフォスファゼン、ポリシロキサン、ポリビニルピロリドン、ポリビニリデンカーボネート、ポリアクリロニトリル等の高分子化合物に、リチウム塩、またはリチウムを主体とするアルカリ金属塩を複合させた系、あるいはこれにプロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン等の高い誘電率を有する有機化合物を配合した系を用いることができる。この様な、イオン伝導性高分子組成物の室温におけるイオン導電率は、好ましくは 10^{-5} S/cm以上、より好ましくは 10^{-3} S/cm以上である。

【0027】本発明に用いる黒鉛粉体と上記の結着剤との混合形式としては、各種の形態をとることができる。即ち、両者の粒子が混合した形態、繊維状の結着剤が炭素質物の粒子に絡み合う形で混合した形態、または結着剤の層が炭素質物の粒子表面に付着した形態などが挙げられる。炭素質物と上記結着剤との混合割合は、炭素質物に対し、好ましくは0.1~30重量%、より好ましくは、0.5~10重量%である。これ以上の量の結着剤を添加すると、電極の内部抵抗が大きくなり、好ましくなく、これ以下の量では集電体と炭素質粉体の結着性に劣る。

【0028】こうして作製した負極板と以下に説明する電解液、正極板を、その他の電池構成要素であるセパレータ、ガスケット、集電体、封口板、セルケース等と組み合わせて二次電池を構成する。作成可能な電池は簡

型、角型、コイン型等特に限定されるものではないが、基本的にはセル床板上に集電体と負極材料を乗せ、その上に電解液とセパレータを、更に負極と対向するように正極を乗せ、ガスケット、封口板と共にかしめて二次電池とする。

【0029】電解液用に使用できる非水溶媒としては、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、クロロエチレンカーボネート、トリフルオロプロピレンカーボネート、ジエチルカーボネート、ジメチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、1, 2-ジメトキシエタン、 γ -ブチロラクトン、テトラヒドロフラン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、スルホラン、1, 3-ジオキサソラン等の有機溶媒の単独、または二種類以上を混合したものを用いることができる。また、CO₂、N₂O、CO、SO₂等のガスやポリサルファイドS_x²⁻、ビニレンカーボネート、カテコールカーボネートなど負極表面にリチウムイオンの効率よい充放電を可能にする良好な皮膜を生成する添加剤を任意の割合で上記単独又は混合溶媒に添加してもよい。

【0030】これらの溶媒に0.5~2.0M程度のLiClO₄、LiPF₆、LiBF₄、LiAsF₆、LiCl、LiBr等の無機のリチウム塩、LiCF₃SO₃、LiN(SO₂CF₃)₂、LiN(SO₂C₂F₅)₂、LiC(SO₂CF₃)₃、LiN(SO₃CF₃)₂等の有機のリチウム塩を電解質として上記溶媒に溶解して電解液とする。

【0031】また、リチウムイオン等のアルカリ金属カチオンの導電体である高分子固体電解質を用いることもできる。正極体の材料は、特に限定されないが、リチウムイオンなどのアルカリ金属カチオンを充放電時に吸蔵、放出できる金属カルコゲン化合物からなることが好ましい。その様な金属カルコゲン化合物としては、バナジウムの酸化物、バナジウムの硫化物、モリブデンの酸化物、モリブデンの硫化物、マンガンの酸化物、クロムの酸化物、チタンの酸化物、チタンの硫化物及びこれらの複合酸化物、複合硫化物等が挙げられる。好ましくは、Cr₃O₈、V₂O₅、V₅O₁₃、VO₂、Cr₂O₅、MnO₂、TiO₂、MoV₂O₈、TiS₂V₂S₅MoS₂、MoS₃VS₂、Cr_{0.25}V_{0.75}S₂、Cr_{0.5}V_{0.5}S₂等である。また、LiM₂Y₂（Mは、Co、Ni等の遷移金属YはO、S等のカルコゲン化合物）、LiM₂Y₄（MはMn、YはO）、WO₃等の酸化物、CuS、Fe_{0.25}V_{0.75}S₂、Na_{0.1}CrS₂等の硫化物、NiPS₃、FePS₃等のリン、硫黄化合物、VSe₂、NbSe₃等のセレン化合物等を用いることもできる。これらを負極材と同様、結着剤と混合して集電体の上に塗布して正極板とする。電解液を保持するセパレーターは、一般的に保液性に優れた材料であり、例えば、ポリオレフィン系樹脂の不織布や多孔性フィルムなどを使用して、上

記電解液を含浸させる。

【0032】

【実施例】次に実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

「電極材料の評価方法」評価内容の内、粒径測定はレーザー回折式粒径評価装置により行い、自動的に算出される平均粒径を評価基準に用いた。比表面積はBET1点法を用いて測定した。ラマンスペクトル測定は、日本分光NR-1800により行い、波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を、30mWの強度で照射した。ここでは1570~1620 cm^{-1} の範囲に存在するピークの強度および、1350~1370 cm^{-1} の範囲に存在するピークの強度を測定し、これらから得られるR値、及び1570~1620 cm^{-1} に存在するピークの半値幅である $\Delta\nu$ 値を求めた。

【0033】（実施例1）内容積20リットルのステンレスタンクに、粒径22~23 μm ；X線回折による（002）面の面間隔が3.36；波長5145Åのアルゴンイオンレーザー光を用いたラマンスペクトル分析において、 $R=I_B/I_A$ （ラマンスペクトルにおいて、1580~1620 cm^{-1} の範囲にピークPAを有し、1350~1370 cm^{-1} の範囲にピークPBを有し、PAの強度をIA、PBの強度をIBとする）の値が0.11；BET法を用いて測定した比表面積が4.7 m^2/g なる人造黒鉛粉末3.0kgをナフサ分解時に得られるエチレンヘビーエンドタール（EHE；三菱化学（株）社製）1.0kgに対し混合した。得られたスラリー状の混合物を回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて700℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮した。次に、1300℃まで温度を上昇させ2時間保持した。これを粉砕し、振動式篩により粒径を20~25 μm に整えた。これを5規定の塩酸12.5L中に投入し、3日間攪拌を行った。この後処理酸液を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物は、120℃で加熱乾燥をほどこしサンプル粉体とした。

【0034】この電極材料サンプル5gに、ポリフッ化ビニリデン（PVdF）のジメチルアセトアミド溶液を固形分換算で10重量%加えたものを攪拌し、スラリーを得た。このスラリーを銅箔上に塗布し、80℃で予備乾燥を行った。さらに圧着させたのち、直径20mmの円盤状に打ち抜き、110℃で減圧乾燥をして電極とした。得られた電極に対し、電解液を含浸させたポリプロピレン製セパレーターをはさみ、リチウム金属電極に対向させたコイン型セルを作製し、充放電試験を行った。電解液には、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートを容量比1：1の比率で混合した溶媒に過塩素酸リチウムを1.0mol/Lの割合で溶解させたものを用いた。

【0035】基準充放電試験は、電流密度0.16mA/ cm^2 で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、電流密度0.33mA/ cm^2 で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。容量値は、コイン型セル3個について各々充放電試験を行い、その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率等を平均して評価した。その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す

10 【0036】（比較例1）実施例1で用いた人造黒鉛粉末を酸処理等をせず、そのまま電極材料として用いた他は、実施例1と同様の操作を行った。その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す

【0037】（比較例2）実施例1で用いた人造黒鉛粉末を5規定の塩酸12.5L中に投入し、3日間攪拌を行い、処理酸液を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物は、120℃で加熱乾燥をほどこしサンプル粉体とした。これ以外の極板作成法、セパレーター、電解液、充放電試験方法は実施例1と同様の操作を行った。その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す

30 【0038】（比較例3）実施例1で用いたエチレンヘビーエンドタール（EHE；三菱化学（株）社製）1.0kgを回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて700℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮した。次に、1300℃まで温度を上昇させ2時間保持した。これを粉砕し、振動式篩により粒径を20~25 μm に整えた。これを5規定の塩酸12.5L中に投入し、3日間攪拌を行った。この後処理酸液を濾過して取り除き、残った沈殿物を純水により洗滌した。この過程は、沈殿物が分散状態にある洗浄水のpHが中性に戻るまで繰り返した。得られた沈殿物は、120℃で加熱乾燥をほどこしサンプル粉体とした。これ以外の極板作成法、セパレーター、電解液、充放電試験方法は実施例1と同様の操作を行った。その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す。

40 【0039】（比較例4）実施例1で用いたエチレンヘビーエンドタール（EHE；三菱化学（株）社製）1.0kgを回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて1300℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮した。これを粉砕し、振動式篩により粒径を20~25 μm に整えた。これ以外の極板作成法、セパレーター、電解液、充放電試験方法は実施例1と同様の操作を行った。その初回サイクル及び第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す。

50 【0040】（比較例5）実施例1で用いたエチレンヘ

ビーエンドタール（EHE；三菱化学（株）社製）1.0kgを回分式加熱炉で不活性雰囲気下にて700℃に保ち、1時間熱処理することにより、脱揮する以外は、比較例4と同様の操作を行った。その初回サイクル及び*

*第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び初回充放電効率を表1に示す。

【0041】

【表1】

	実施例1	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5
初回F-7 (mAh/g)	403	349	362	260	240	950
初回脱F-7 (mAh/g)	382	314	340	218	212	485
不可逆容量 (mAh/g)	21	35	22	42	28	465
初回効率/%	95	90	94	84	88	51
第4回F-7 (mAh/g)	386	330	354	222	215	438
第4回脱F-7 (mAh/g)	384	328	354	220	213	430

【0042】（実施例2から実施例5）実施例1における5規定の塩酸の代わりに、表2に記載の各処理液を使用した以外は実施例1と同様にして負極を作成した。作成した負極を用いて実施例1と同様のコイン電池を作成し、基準充放電試験と、更に高速充放電に対する耐レート試験を行った。高速充放電に対する耐レート試験は、電流密度0.16mA/cm²で極間電位差が0Vになるまでドープを行い、それぞれ電流密度2.8mA/cm²、及び電流密度5.6mA/cm²で極間電位差が1.5Vになるまで脱ドープを行った。容量値は、コイン型セル3個について各々充放電試験を行い、初回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量の値の比である初回の効率、第4回サイクルのドープ容量、脱ドープ容量、及び2.8mA/cm²、5.6mA/cm²でのそれぞれ

表2

20 れの脱ドープ容量を平均して評価した結果を実施例1で得られた負極の結果と併せて表2に示す。

【0043】（比較例6）比較例2で作成した、酸処理をした人造黒鉛粉末を負極として用いた以外は上記実施例2から5と同様の充放電試験を行った結果を表2に示す。

（比較例7）比較例3で作成した、酸処理をした炭素粉末を負極として用いた以外は上記実施例2から5と同様の充放電試験を行った結果を表2に示す。

（比較例8）比較例4で作成した、炭素粉末を負極として用いた以外は上記実施例2から5と同様の充放電試験を行った結果を表2に示す。

【0044】

【表2】

処理液	初回 効率 (%)	第4回 ドープ 容量 (mAh/g)	第4回 脱ドープ 容量 (mAh/g)	2.8mA/cm ² 容量 (mAh/g)	5.6mA/cm ² 容量 (mAh/g)
実施例 1 5N塩酸	95	386	384	308	300
実施例 2 7N塩酸	94	378	378	379	350
実施例 3 5NNaOH	93	356	354	353	326
実施例 4 13N硝酸	93	356	354	353	326
実施例 5 2.5N硫酸	92	348	346	338	282
比較例 6 5N塩酸	94	354	354	298	127
比較例 7 5N塩酸	84	222	220	206	184
比較例 8 なし	88	215	213	200	168

【0045】

【発明の効果】以上の結果より、本発明のリチウムイオン二次電池用負極は、黒鉛の理論容量近辺から、特に好ましい状態においては、その理論容量以上の容量を発現し、かつ、その電位は、 Li/Li^+ に対し0.5V以

下のリチウム脱ドーブ電位を与え、初回サイクル効率、初回からの脱ドーブ特性に優れるとともに、高速充放電時においても、高い容量を保つことができる、優れた効果を奏するものである。